

**THE POLISH PATENT OFFICE**

Patent Examination Department  
Al. Niepodległości 188/192  
00-950 Warszawa, P.O. Box 203

Warszawa, January 15, 2007

o. ref.: **P-347918/DP**

y. ref.: **I/98840**

**NOTIFICATION**

The Polish Patent Office – Patent Examination Department, acting in accordance with art. 49 (2) of the Act of 30<sup>th</sup> June 2000 - Industrial Property Law as subsequently amended (Dz. U. No. 119 of 2003, # 1117, amendments: Dz. U. of 2004 No. 33 # 286) with respect to the patent application No. P-347918 filed on June 6, 2001, hereby notifies that the collected proofs and materials may give an evidence of lack of legal conditions for obtaining exclusive rights.

The inventions presented in the a.m. application fail to meet the criteria defined in art. 10 of the act of 19<sup>th</sup> October 1972 on inventiveness (consolidated text published in Dz. U. No. 26 of 1993, # 117) applicable in accordance with art. 315 (3) of the a.m. Industrial Property Law.

Patent cannot be granted for both claimed categories, covering a process for obtaining a bulk mono-crystalline gallium-containing nitride and apparatus for obtaining a bulk mono-crystalline gallium-containing nitride, since they result in an obvious manner from the known prior art - art. 10 of the law on inventiveness.

The Patent Office considered the following materials when evaluating the present invention:

- (D1) D. Peters "Ammonothermal synthesis of aluminum nitride", Journal of Crystal Growth, 104 (1990), pages 411-418;
- (D2) A.P. Purdy "Ammonothermal synthesis of cubic gallium nitride", Chem. Mater., 1999, 11, pages 1648-1651;
- (D3) D.R. Ketchum, J.W. Kolis "Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia", Journal of Crystal Growth, 222 (January 2001), pages 431-434;
- (D4) R. Dwiliński, et al. "Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystal grown by the ammonothermal method", Material Science and Engineering, B50 (1997), pages 46-49;
- (D5) R. Dwiliński, et al. "On GaN crystallization by ammonothermal method", Acta Physica Polonica, A Vol. 90 (1996), pages 763-766;

- (D6) Y.C. Lan, et al. "Syntheses and structure of nanocrystalline gallium nitride obtained from ammonothermal method using lithium metal as mineralizer", Materials Research Bulletin, 35 (2000), pages 2325-2330;
- (D7) N. Ю. Ikornikova "Gidrotermalnyj sintez kristallov v chloridnych sistemach", Izd. Nauka, Moskwa 1975, pages 124-133;
- (D8) T. Penkala "Zarys krystalografii", PWN, Warszawa 1972, page 349;
- (D9) Editor Keshra Sangwal „Elementary Crystal Growth”, Lublin 1994, page 331;
- (D10) patent No. US 6,177,057.

As regards a process as defined in the independent claim 1 and in dependent claims 2-18, the Polish Patent Office is of the opinion that technical features defining the process result in an obvious manner from the prior art.

Ammonothermal method for synthesis and growth of GaN crystals (also AlN and InN crystals) employing supercritical ammonia as a reagent in the synthesis of GaN and as a solvent in solvothermal crystal growth is known and it is confirmed by the Applicants on page 2 of the specification.

It is known from the prior art literature that ammonothermal crystallization takes place in both acidic environment and alkaline environment (by means of making use of acidic mineralizers - ammonium halides and/or alkaline alkali metal amides). Depending on the character (acidic or alkaline) of a mineralizer used solubility of the complexes formed is different, i.e., it is a decreasing or an increasing function of temperature. Chemical solvothermal transport takes place from cold zone to hot zone as in the process according to the present invention and in (D1) or in an opposite direction as in (D10) and (D2). The first one of the two a.m. possibilities takes place in presence of alkaline mineralizer such as KNH<sub>2</sub> (for example in case of AlN as in (D1)). The crystallization temperature higher than feedstock dissolution temperature is an effect of use of a defined alkaline mineralizer (according to the invention it is KNH<sub>2</sub>). When KJ is used as a mineralizer introducing simultaneously alkali metal ions, crystallization will take place in a temperature lower than the feedstock dissolution temperature.

(D3) discloses recrystallization of powdered GaN in presence of supercritical solvent NH<sub>3</sub> with addition of KNH<sub>2</sub> and KJ at temperature 400° under the pressure of 2,4 kbar, leading to GaN crystals. Change of a composition of the mineralizer containing KNH<sub>2</sub> and KJ allows control over the rate of growth and the features of crystals. Although variations of temperature used during the process did not allow confirmation of transport and solvothermal growth in environment of supercritical NH<sub>3</sub> in the lower temperature zone, creation of big isolated crystals leads to a conclusion that mineralization and transport of GaN took place.

(D2) discloses solvothermal transport in supercritical  $\text{HN}_3$  in presence of ammonium halides as mineralizers being confirmed by observation of crystallization of GaN in the part of the reactor cooler ( $410\text{--}350^\circ\text{C}$ ) in comparison with the temperature of the remaining part of the reactor ( $\sim 440^\circ\text{C}$ ). This finding leads the authors to the conclusion that crystallization and transport of GaN are different to those observed in case of AlN, where solubility is a decreasing function of temperature.

Use of Ga as a starting material and Li, K, and  $\text{LiNH}_2$  in a process of synthesis and crystallization of GaN at temperature of  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  under the pressure of 1-5 kbar is known from (D4) and (D5).

It is also known to use Ga as starting material and Li (99,9) in a process of synthesis and crystallization of GaN in the environment of  $\text{NH}_3$  at temperature of  $350\text{--}500^\circ\text{C}$  under the pressure of  $\sim 2$  kbar (D6).

As it results from the analysis of the documentation of the present invention in all experiments potassium amide was used and on that basis it has been concluded that also when other mineralizers will be used the solvothermal transport will take place in the same direction and such a conclusion is not justified in view of the above discussed aspects of the process.

As regards apparatus according to the invention as defined in claims 19-24, in the opinion of the Polish Patent Office it is an obvious solution in view of the prior art.

Apparatus of analogous construction, comprising autoclave for producing a supercritical solvent, equipped with installation for stabilizing a convection flow, comprising also a furnace with heating and/or cooling units are known, for example from (D7), (D8) and (D9) and used for synthesis and technologies of crystal formation. The a.m. prior art publications relate to a hydrothermal method being a specific example of solvothermal method when water is used as a solvent, so as ammonothermal method is another specific example of solvothermal method when  $\text{NH}_3$  is used as a solvent.

The mere fact that hot temperature zone of the furnace coincides with crystallization zone of the autoclave with heating and/or cooling units, while lower temperature zone coincides with the dissolution zone of the autoclave (claims 20 and 21) does not prove unobviousness of the apparatus, but instead it is an obvious consequence of the conditions under which the process is carried out. The same remark applies to claims 22-24.

The Applicants are invited to present an opinion concerning the objections raised by the Polish Patent Office

within one month time-limit  
calculated from the date of receiving  
the present Notification

In case no reply is submitted within the time limit defined above and the Patent Office will not change its position, a decision will be taken in accordance with art. 49 (1) of the a.m. Industrial Property Law.

Addressee:  
Ms. Ewa Malewska  
Patent Attorney  
P.O. Box: 613  
00-950 Warszawa 1

/-/signature illegible  
E. Piskorska, Eng  
Chief Specialist

15 STY. 2007

URZĄD PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
Departament Badań Patentowych  
Al. Niepodległości 188/192  
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203

Nr P.347918/DP  
Wasz znak;I/98840

## ZAWIADOMIENIE

Urząd Patentowy RP – Departament Badań Patentowych działając na podstawie art 49 ust 2 ustawy z dnia 30 czerwca 2000r. Prawo własności przemysłowej (dz. U. z 2003r Nr 119, poz.1117 zm. Dz. U. z 2004r Nr. 33. Poz. 286) w związku z dokonaniem w dniu 06 06 2001r. zgłoszenia wynalazku oznaczonego numerem P.347918 stwierdza, że zebrane dowody i materiały mogą świadczyć o istnieniu przeszkód do uzyskania patentu.

Wynalazki ujęte w zgłoszeniu nie spełniają wymogów art 10 ustawy z dnia 19 października 1972r o wynalazczości (tekst jednolity D.U.nr 26, poz 117 z 1993r) mającymi zastosowanie na podstawie art 315 ust. 3 w/w ustawy Prawo własności przemysłowej.

Projekt zdaniem Urzędu nie nadaje się do opatentowania, w kategoriach: sposobu otrzymywania objętościowego monokryształu azotku zawierającego gal i urządzenia do otrzymywania monokryształu azotku zawierającego gal, ponieważ wynika jako rozwiązanie oczywiste ze znanego stanu techniki art. 10 ustawy o wynalazczości.

Urząd wskazuje na nw. materiały brane pod uwagę przy ocenie wynalazku:

(D1) D. Peters „Ammonothermal synthesis of aluminium nitride” Journal of Crystal Growth 104 (1990) str 411–418

(D2) A.P. Purdy „Ammonothermal synthesis of cubic gallium nitride” Chem. Mater. 1999, 11, str. 1648–1651

(D3) D.R. Ketchum, J.W. Kolis „Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia” Journal of Crystal Growth 222 (Styczeń 2001) str. 431–434

(D4) R. Dwiliński i inni „Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystal grown by the Ammono method” Materials Science and Engineering B50 (1997) str. 46–49

(D5) R. Dwiliński i inni „On GaN crystallization by ammonothermal method” Acta Physica Polonica A Vol 90 (1996) str. 763–766

(D6) Y.C.Lan i inni „Syntheses and structure of nanocrystalline gallium nitride obtained from ammonothermal method using lithium metal as mineralizator” Materials Research Bulletin 35 (2000) str. 2325–2330

(D7) N. JU. Ikornikowa „Gidrotermalnyj sintez kristal'ów w chłoridnych sistemach” Izd. Nauka Moskwa 1975r str. 124–133

(D8) T. Penkala „Zarys krystalografii” PWN Warszawa 1972r. str 349

(D9) red. Keshra Sangwal „Elementary Crystal Growth” Lublin 1994r str 331

(D10) opis patentowy USA 61 77 057

W odniesieniu do sposobu opisanego w zastrzeżeniu niezależnym nr 1 i zastrzeżeniach zależnych nr 2–18 Urząd stwierdza, że cechy techniczne którymi opisano ww. sposób wynikają w sposób oczywisty ze znanego stanu techniki.

Ammonothermalna metoda syntezy i wzrostu kryształów GaN (oraz AlN, InN) z zastosowaniem nadkrytycznego amoniaku jako reagenta przy syntezie oraz jako rozpuszczalnika przy wzroście solwotermalnym jest znana, co podaje również sam Zgłaszający na str. 2 opisu.

Z literatury wiadomo, że krystalizacja ammonothermalna przebiega przy zastosowaniu zarówno środowiska kwaśnego jak i zasadowego (przy zastosowaniu kwaśnych mineralizatorów halogenków amonu i/lub zasadowych amidków metali alkalicznych). W zależności od rodzaju (kwaśny lub zasadowy) zastosowanego mineralizatora rozpuszczalność powstających kompleksów jest różna, tzn. jest malejącą lub rosnącą funkcją temperatury. Transport chemiczny solwotermalny zachodzi od strefy zimnej do gorącej jak w wynalazku i w (D1), lub odwrotnie jak w (D10) i w (D2). Pierwszy ww. przypadek przebiega z zastosowaniem zasadowego mineralizatora jakim jest  $\text{KNH}_2$  (np. w przypadku AlN patrz (D1)). Temperatura krystalizacji wyższa niż temperatura rozpuszczania materiału źródłowego jest wynikiem zastosowania określonego zasadowego mineralizatora (według wynalazku  $\text{KNH}_2$ ). Jeżeli w roli mineralizatora wprowadzającego jednocześnie jon metalu alkalicznego zastosuje się KJ, wówczas krystalizacja będzie następowała w temperaturze niższej niż temperatura rozpuszczania.

Z (D3) znana jest rekrytalizacja proshkowego GaN w Źrodowisku rozpuszczalnika nadkrytycznego NH<sub>3</sub> zawierajacego KNH<sub>2</sub> i KJ w temperaturze 400° pod ciŹnieniem 2,4 kbar z uzyskaniem kryształów GaN. Doborem składników mineralizatora KNH<sub>2</sub> i KJ moŹna było wpływać na szybkość tworzenia i rodzaj kryształów. Jakkolwiek zmiana temperatury zastosowana podczas prowadzenia procesu nie pozwoliła na stwierdzenie wystąpienia transportu i wzrostu solwotermalnego w nadkrytycznym NH<sub>3</sub> w obszarze niŹszych temperatur, to jednak tworzenie się duŹych izolowanych kryształów pozwala wyciągnąć wniosek, Źe mineralizacja i transport GaN miały miejsce.

W (D2) stwierdzono występowanie transportu solwotermalnego w nadkrytycznym NH<sub>3</sub> z zastosowaniem halogenków amonu jako mineralizatorów na podstawie zaobserwowanej krytalizacji GaN w chłodniejszej części reaktora (410–350° C) w stosunku do pozostałej o temp ~440° C. Na tej podstawie autorzy stwierdzają, Źe krytalizacja i transport GaN są inne niŹ w przypadku AlN, gdzie rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury.

Zastosowanie Ga jako materiału wyjściowego oraz Li, K, i LiNH<sub>2</sub> w procesie syntezy i krytalizacji GaN w warunkach temperatury 500–550°C pod ciŹnieniem 1–5 kbar znane jest z (D4) i (D5).

Znane jest również zastosowanie Ga- materiału wyjściowego oraz Li(99,9) w procesie syntezy i krytalizacji GaN w Źrodowisku NH<sub>3</sub> w temp. 350–500°C pod ciŹnieniem ~2 kbar z (D6)

Jak wynika z analizy treści dokumentów wynalazku wszystkie badania przeprowadzono z amidkiem potasu i na tej podstawie stwierdzono, Źe również z innymi mineralizatorami transport solwotermalny będzie miał taki sam kierunek, co (biorąc pod uwagę powyŹsze ) nie jest uzasadnione.

W odniesieniu do urządzenia według wynalazku przedstawionego w zastrzeŹeniach nr 19–24, zdaniem Urzędu wynika ono jako rozwiązanie oczywiste ze znanego stanu techniki.

Urządzenia o analogicznej konstrukcji zawierające autoklaw do wytworzenia nadkrytycznego rozpuszczalnika, wyposażony w instalację do ustalenia przepływu konwekcyjnego oraz z pieca z urządzeniami grzewczymi i/lub chłodzącymi.

cymi są znane i stosowane do prowadzenia syntezy i technologii otrzymywania kryształów np. z (D7), (D8) i (D9). Ww. publikacje dotyczą metody hydrotermalnej, stanowiącej szczególny przypadek metody solwotermalnej wówczas, kiedy rozpuszczalnikiem jest woda (podobnie jak metoda ammonotermalna jest szczególnym, przypadkiem tej metody przy zastosowaniu  $\text{NH}_3$  jako rozpuszczalnika).

Sam fakt, że strefa wysokotemperaturowa pieca pokrywa się ze strefą krystalizacji autoklawu z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi, zaś strefa niskotemperaturowa – ze strefą rozpuszczania autoklawu jw. (zastrzeżenia nr 20 i 21) nie stanowi, zdaniem Urzędu o nieoczywistości urządzenia, lecz wynika wprost z warunków prowadzonego procesu. To samo dotyczy treści zastrzeżeń nr 22–24.

W sprawie przedstawionych wyżej zarzutów Urząd Patentowy RP – Departament Badań Patentowych wzywa do wypowiedzenia się

w terminie jednego miesiąca od dnia otrzymania zawiadomienia

W przypadku gdy zgłaszający nie wypowie się w podanym wyżej terminie, a Urząd Patentowy nie zmieni swojego stanowiska, decyzja zostanie podjęta na podstawie art 49 ust 1 ustawy Prawo własności przemysłowej.

Otrzymuje:

Rzecznik pat.

Ewa Malewska

Skr. Poczt.613

00-950 Warszawa 1

inż. A. Piskorska  
Gł. Specjalista